

УДК: 621.384.8

РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ ДЛЯ ЦЕЛЕЙ УТВЕРЖДЕНИЯ ТИПА МАСС-СПЕКТРОМЕТРА МТИ-350 Г

А.В.Сапрыгин, В.А.Калашников, Ю.Н.Залесов, А.Ю.Ковалев, А.Б.Малеев, Д.В.Новиков
Уральский элетрохимический комбинат
624130, Новоуральск Свердловской обл., Дзержинского, 2
czl@ueip.ru

Министерством РФ по атомной энергии поставлена задача переоснащения отрасли современными средствами прецизионного изотопного, элементного и химического анализа (Распоряжение №150р от 03.09 1999). Первым из ряда масс-спектрометров, намеченных в соответствии с Распоряжением к разработке, был масс-спектрометр для изотопного анализа урана в газовой фазе, получивший индекс МТИ-350Г. Изготовлено два опытных образца масс-спектрометра. Подготовлен комплект эксплуатационной документации и проведены необходимые испытания для утверждения типа средства измерения. Приведены результаты испытаний.

Работа по проектированию и изготовлению масс-спектрометра МТИ-350 Г выполнялась в соответствии с техническим заданием на опытно-конструкторскую работу "Разработка масс-спектрометрического оборудования и организация его выпуска для оснащения предприятий отрасли. Разработка масс-спектрометра для изотопного анализа урана в газовой фазе". В этом документе были определены следующие технические требования к разрабатываемому прибору:

- верхнее значение диапазона массовых чисел при ускоряющем напряжении 8 кВ должно быть не менее 350 а.е.м.;
- разрешающая способность, измеренная на уровне 10 % интенсивности пиков масс-спектра урана с вычетом ширины плоской части вершины пиков, должна быть не менее 750;
- порог чувствительности по урану должен быть не более 10 ppm от величины пика с массовым числом 333 в рабочих условиях, что соответствует расходу пробы 35 пг/с ($1,26 \cdot 10^{-4}$ мг/ч);
- расход пробы не должен превышать 1,0 мг/ч в молекулярном режиме натекания гексафторида урана в ионизационную камеру при величине ионного тока, создаваемого ионами $^{238}\text{UF}_5^+$, равном $4 \cdot 10^{-10}$ А;
- изотопический порог чувствительности, определяемый по масс-спектру урана при смещении на 2 а.е.м. от пика урана-238 (333 а.е.м.), должен быть не более $1 \cdot 10^{-5}$ (10 ppm);

- фактор памяти, определяемый с использованием двух стандартных образцов согласно методикам [1] должен быть не более 1,005;

- предел допускаемого значения СКО случайной составляющей относительной погрешности измерения изотопного состава гексафторида урана (при доверительной вероятности 0,95 по 20-ти измерениям) должно быть не более:

- а) 0,07 % для содержания урана-235 в диапазоне от 0,05 до 0,5 %;

- б) 0,05 % для содержания урана-235 в диапазоне от 0,5 до 1 %;

- в) 0,02 % для содержания урана-235 в диапазоне от 1 до 5 %;

- г) 1,0 % для содержания урана-234 или урана-236 в диапазоне от 0,005 до 0,05 %;

- д) 5,0 % для содержания урана-234 или урана-236 в диапазоне от 0,001 до 0,005 %;

- е) 10,0% для содержания урана-234 или урана-236 менее 0,001 %;

- нестабильность интенсивности сигнала на середине склона пика урана-238 должна быть не более $\pm 2 \cdot 10^{-5}$ за 20 мин.;

- неплоскостность вершины пика на участке в 25 % ширины вершины пика изотопа урана-238 должна быть не более $\pm 0,02$ % от высоты пика. При этом ширина пика измеряется на уровне 90 % высоты;

- вторичная электронная эмиссия с антидинатронного электрода приемника ионов должна быть

не более 0,05 % от интенсивности ионного тока регистрируемого изотопа;

- время уменьшения уровня сигнала до 0,1 % от номинального значения при откачке пробы гексафторида урана не должно превышать 20 секунд;

В 2002 году были изготовлены два опытных образца МТИ-350 Г. В соответствии с требованиями [2] подготовлены необходимые документы на масс-спектрометр МТИ-350 Г для проведения испытаний с целью утверждения типа средства измерения. В соответствии с требованиями [3] разработана программа испытаний масс-спектрометра МТИ-350 Г для целей утверждения типа. Испытания были проведены на одном опытном образце. Ниже приведены результаты испытаний.

Измерение разрешающей способности

Разрешающая способность масс-спектрометра определяется по спектрограмме, на которой записаны 2 пика, соответствующие массам M_1 и M_2 и рассчитывается по формуле:

$$R = \frac{M_{cp} \cdot L}{H_{cp} \cdot \Delta M}, \quad (1)$$

где M_{cp} – среднее арифметическое из массовых чисел M_1 и M_2 , а.е.м.; L – расстояние между пиками на спектрограмме, мм; H_{cp} – среднее арифметическое из ширин пиков H_1 и H_2 , измеренных на уровне 10 % высоты, мм; ΔM – разность массовых чисел M_1 и M_2 , а.е.м.

Для определения разрешающей способности был записан масс-спектр двух изотопов урана U-235 и U-238 при постоянной скорости развертки (см. рис. 1).

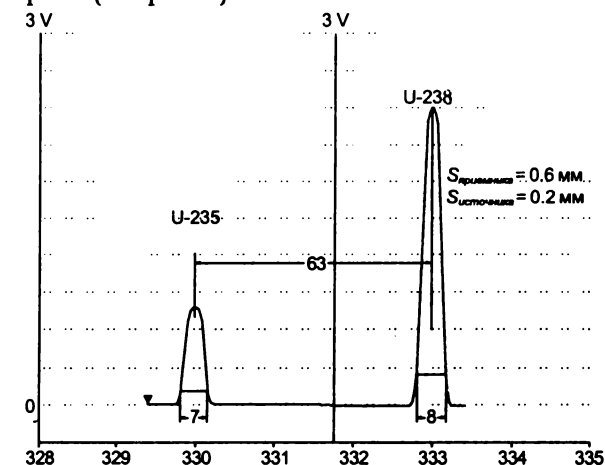


Рис.1. Масс-спектр для измерения разрешающей способности МТИ-350-Г

Экспериментальная величина разрешающей способности R равна:

$$R = \frac{2 \cdot 63 \cdot 331,5}{15 \cdot 3} = 928.$$

Определение порога чувствительности по урану

Порог чувствительности по массовой доле урана определяется из соотношения:

$$\Delta Q = \frac{C_{234} \cdot 2 \cdot U_{фл}}{U_{вых 234}}, \quad (2)$$

где C_{234} – паспортное значение концентрации урана-234 в стандартном образце, в абсолютных единицах; $U_{фл}$ – уровень флуктуаций нуля усилителя ионного тока, В; $U_{вых 234}$ – величина интенсивности сигнала урана-234, В.

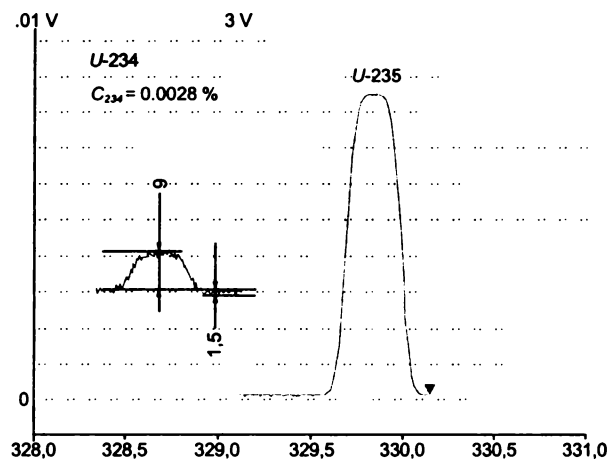


Рис.2. Масс-спектр для расчета порога чувствительности по массовой доле урана

Из масс-спектра на рис.2 величина пика U-234 равна 9 мм, уровень флуктуаций нуля усилителя равен 1,5 мм. Паспортное значение концентрации U-234 в стандартном образце ГСО7521-99/7 равно 0,0028 %. Таким образом, экспериментальный предел чувствительности по урану равен:

$$\Delta Q = \frac{0,000028 \cdot 2 \cdot 1,5}{9} = 0,93 \cdot 10^{-5}.$$

Определение расхода пробы

Расход пробы определяется путем измерения количества гексафторида урана, выходящего из замкнутого калиброванного объема в источник ионов за известное время по изменению аналитического сигнала. Для вывода формулы расчета расхода пробы воспользуемся уравнением состояния идеального газа:

$$P \cdot V = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T, \quad (3)$$

где P – давление, создаваемое газом, Па; V – объем, в котором находится газ, м³; m – масса газа, кг; M – молярная (отнесенная к количеству вещества) масса, кг/моль; R – универсальная (молярная) газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – тем-

пература газа, К.

Во время измерения расхода пробы dt объем V и температура газа T остаются неизменными, изменяется лишь масса газа на величину dm и давление газа на величину dP . Из (3) получаем величину изменения массы dm газа:

$$dm = \frac{M}{R \cdot T} \cdot dP \cdot V. \quad (4)$$

Величина dP пропорциональна изменению интенсивности ионного тока dI т.е.:

$$\frac{dP}{P} = \frac{dI}{I}. \quad (5)$$

Следовательно:

$$dP = P \cdot \frac{dI}{I} = P \cdot \frac{I-i}{I} = P \cdot \left(1 - \frac{i}{I}\right), \quad (6)$$

где I – первоначальное значение интенсивности ионного тока, соответствующее давлению P ; B ; i – значение интенсивности ионного тока после изменения массы газа на величину dm и, соответственно, давления газа на величину dP , B .

Таким образом, выражение для определения расхода пробы получаем из (4) с учетом (6):

$$G = \frac{dm}{dt} = \frac{M}{R \cdot T} \cdot \frac{V \cdot P}{t} \cdot \left(1 - \frac{i}{I}\right), \quad (7)$$

где dt – промежуток времени, в течении которого произошло изменение интенсивности ионного тока от значения I до значения i .

Множитель $\frac{M}{R \cdot T}$ в (7) представляет собой в рассматриваемом случае постоянную величину, которая для ГФУ ($M = 352$ г/моль) составляет 0,02. С учетом приведения единиц измерения давления и объема к единицам СИ получаем выражение для расчета расхода пробы гексафторида урана:

$$G = \frac{72 \cdot P \cdot V}{t} \cdot \left(1 - \frac{i}{I}\right) \text{ мг/ч}, \quad (8)$$

где V – объем, заполненный гексафторидом урана, см³; P – начальное давление гексафторида урана в объеме V , мм рт. ст.; t – время натекания гексафторида урана из объема V в источник ионов, с; I – высота пика на масс-спектрограмме, соответствующего ионам с массой 333 в начальный момент времени, мм; i – высота пика на масс-спектрограмме, соответствующего ионам с массой 333 по истечении времени t , мм.

На рис.3 приведена картина уменьшения интенсивности пика гексафторида урана при начальном рабочем напуске газа в источник ионов, когда начальный ионный ток массы 333 равен

$\sim 3 \cdot 10^{-10}$ А. Из объема, ограниченного клапанами восьмиклапанного натекателя, газ через игольчатый клапан поступает в источник ионов.

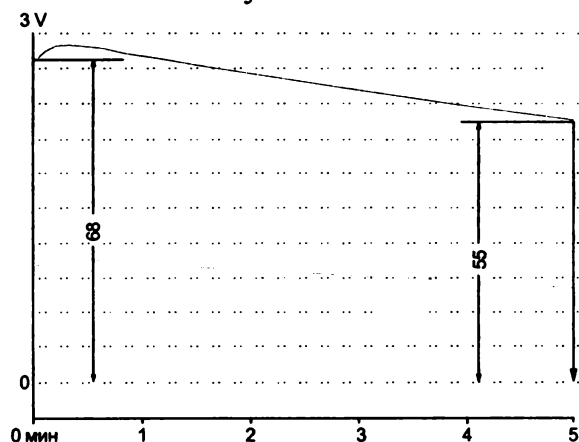


Рис.3. Масс-спектр для определения расхода пробы гексафторида урана

Начальные условия, при которых проводился опыт, следующие:

- давление гексафторида урана в объеме $P = 50$ мм.рт.ст;
- величина объема $V = 0,2$ см³.

Для определения расхода из рис. 3 определена высота пика I , соответствующего начальному давлению, равная 68 мм и высота i того же пика по истечении времени t (из рисунка время $t = 300$ с), равная 55 мм. Тогда расход пробы g (мг/час), приведенный к часовому, составит:

$$G = \frac{72 \cdot P \cdot V}{t} \cdot \left(1 - \frac{i}{I}\right) = \frac{72 \cdot 50 \cdot 0,2}{300} \cdot \left(1 - \frac{55}{68}\right) = 0,46 \text{ мг/час}$$

Определение изотопического порога чувствительности по урану

Изотопический порог чувствительности по урану определяют как величину вклада тока рассеянных ионов с отношением массы к заряду $m/q = 333$ в ток ионов с $m/q = 331$ по отношению к току ионов с $m/q = 333$:

$$\Delta = \frac{I_{331 \text{ рассеянных}}}{I_{333}}. \quad (9)$$

Поскольку нижняя и верхняя границы динамического диапазона усилителей ионного тока (УИТ) составляют соответственно 0 В и –9 В, а декларированная величина изотопического порога чувствительности по урану составляет 10 ppm, то ожидаемая интенсивность сигнала от рассеянных ионов не должна превышать 0,09 мВ в том случае, если пики с массами 331 и 333 записать на одном коллекторе. Однако, такая величина сигнала сопоставима с уровнем шумов УИТ. В силу этого обстоятельства был предложен альтер-

нативный вариант определения изотопического порога чувствительности по урану. Был записан масс-спектр (рис. 4) урана с естественным содержанием изотопов на "чувствительном" коллекторе (коллектор, подключенный к каналу регистрации с более высоким коэффициентом усиления).

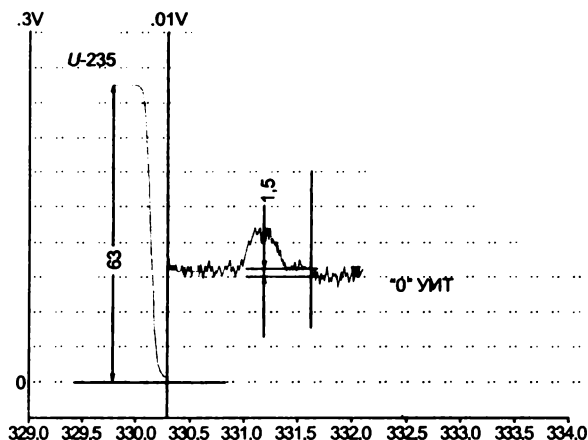


Рис. 4. Масс-спектр для определения порога изотопической чувствительности по урану

Отношение уран-238/уран-235 в таком стандартном образце изотопного состава урана известно и равно 138. Следовательно, измерив интенсивность (высоту пика на масс-спектре) тока ионов с $m/q = 330$, можно вычислить величину интенсивности тока ионов с $m/q = 333$. Тогда выражение (9) приобретает вид:

$$\Delta = \frac{I_{331 \text{ рассеянных}}}{I_{330} \cdot 138} \quad (5)$$

Изотопический порог чувствительности определен по масс-спектру (см. рис. 4) урана с естественным содержанием изотопов, где изображены:

- пик изотопа-235 (на шкале записи, равной 0,3 В);
- "хвост" от пика U-238 (на шкале записи – 0,01 В);
- "нулевая" линия усилителя ионного тока (на шкале записи, равной 0,01 В);
- пик изотопа U-236 (величина данного пика при расчете не учитывается).

Из спектра величина интенсивности тока рассеянных ионов на месте пика U-236 равна 1,5 мм, высота пика U-235 равна 63 мм. Приведенная величина пика U-238 равна $(63 \cdot 138)$.

Изотопический порог чувствительности равен:

$$\Delta = \frac{1,5 \cdot 0,01}{63 \cdot 0,3 \cdot 138} = 0,575 \cdot 10^{-5}.$$

Определение фактора памяти по урану

Используемые в настоящее время методики

измерений изотопного состава проб гексафторида урана требуют поочередного ввода в источник ионов газа разного изотопного состава. В свою очередь, система ввода проб выполнена таким образом, что некоторые ее участки являются общими для проб гексафторида урана различных по изотопному составу (например, капилляр между натекателем и источником ионов). В силу эффектов сорбции и десорбции через поверхности общих коммуникаций происходит молекулярный обмен между пробами гексафторида урана при последовательном их вводе в источник ионов. Таким образом, каждая предыдущая проба влияет на результат измерения последующей. Такое влияние называют памятью масс-спектрометра, а методически это влияние учитывают, добавляя в формулы расчета концентраций коэффициент, называемый фактором памяти. Благодаря оснащению МТИ-350Г системой молекулярного ввода газа удалось снизить фактор памяти с единиц процентов до десятых долей, т.е. примерно на порядок. Согласно эксплуатационным документам его величина в рабочих условиях не должна превышать 1,005. Во время испытаний значение фактора памяти было в пределах от 1,0025 до 1,0035.

Определение предела допускаемого значения СКО случайной составляющей относительной погрешности измерения изотопного состава гексафторида урана

Определение предела допускаемого значения СКО случайной составляющей относительной погрешности измерения изотопного состава гексафторида урана производилось для каждого из шести диапазонов концентраций урана, указанных в техническом задании (см. таблицу), с использованием стандартных образцов изотопного состава урана, содержание определяемых изотопов в которых соответствовало указанным диапазонам концентраций. Измерение содержания изотопов в пробе выполнялось при помощи специализированного программного обеспечения по алгоритму, реализующему прецизионные измерения многолучевым методом по [1]. Стандартные образцы, используемые в качестве эталонов, были выбраны согласно [1]. Измерения проводились следующим образом:

а) подготовили систему напуска для измерений изотопных отношений урана;

б) произвели напуск гексафторида урана в источник ионов;

в) настроили масс-спектрометр на максимум выхода ионного тока пика с массовым числом 333 на четвертом коллекторе при интенсивности сиг-

нала на выходе УИТ четвертого коллектора от 2 до 3 В;

г) запустили программу измерения изотопного состава урана по [1], записали результаты измерений для изотопов ^{235}U и ^{236}U (или ^{234}U);

д) повторили пункт г) до получения 20 результатов измерений;

е) произвели расчет предела допускаемого значения СКО случайной составляющей относительной погрешности измерения изотопного состава гексафторида урана S_R для изотопов ^{235}U и

^{236}U (или ^{234}U) по формуле

$$S_R = \frac{1}{\bar{x}} \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \cdot 100\%, \quad (11)$$

где \bar{x} – среднее значение из 20-ти полученных результатов, x_i – значение i -того измерения.

Результаты измерения массовых долей урана-234, урана-235, урана-236 в стандартных образцах и значения СКО приведены в таблице.

Таблица

Результаты измерения изотопного состава ГСО, полученные на масс-спектрометре МТИ-350Г

№ п/п	Диапазон концентраций, мас. %					
	1,0 - 5,0	0,5 - 1,0	<0,001	0,05 - 0,5	0,005 - 0,05	0,001 - 0,005
1	3,445385	0,845088	0,00064	0,405526	0,02263	0,00268
2	3,446311	0,845218	0,00059	0,405673	0,02258	0,00280
3	3,445890	0,845436	0,00054	0,406188	0,02266	0,00278
4	3,445559	0,844579	0,00054	0,405178	0,02253	0,00273
5	3,445259	0,844941	0,00054	0,405643	0,02263	0,00263
6	3,445693	0,844647	0,00061	0,405687	0,02263	0,00263
7	3,446236	0,844985	0,00060	0,405480	0,02257	0,00265
8	3,445859	0,845325	0,00059	0,405391	0,02260	0,00267
9	3,446060	0,844858	0,00064	0,405814	0,02262	0,00276
10	3,446102	0,844679	0,00053	0,405588	0,02262	0,00287
11	3,446829	0,844778	0,00053	0,405620	0,02262	0,00277
12	3,446287	0,845131	0,00061	0,405367	0,02268	0,00280
13	3,445105	0,844950	0,00055	0,405425	0,02260	0,00278
14	3,445041	0,844880	0,00047	0,405516	0,02265	0,00288
15	3,445467	0,844695	0,00058	0,405849	0,02262	0,00282
16	3,445873	0,844818	0,00053	0,405342	0,02259	0,00265
17	3,445809	0,845083	0,00056	0,405624	0,02257	0,00271
18	3,446103	0,844578	0,00058	0,405532	0,02263	0,00279
19	3,446317	0,844724	0,00052	0,405438	0,02261	0,00267
20	3,445924	0,844831	0,00057	0,405617	0,02263	0,00280
Среднее значение	3,4458	0,8449	0,00057	0,4056	0,0226	0,0027
СКО, %	0,013	0,029	7,6	0,053	0,15	2,84
ГСО	7528-99/2	7522-99/3	7522-99/5	7520-99/2	7527-99/2	7521-99/7
Изотоп урана и его паспортное значение	Уран-235 3,4442 $\pm 0,0013$	Уран-235 0,8449 $\pm 0,0003$	Уран-236 < 0,0005	Уран-235 0,4053 $\pm 0,0003$	Уран-234 0,0226 $\pm 0,0002$	Уран-236 0,0028 $\pm 0,0001$

Определение нестабильности интенсивности сигнала на середине склона пика

Масс-спектр и необходимые построения для расчета относительной нестабильности интенсивности сигнала на середине склона пика урана-238 приведены на рис. 5.

В режиме развертки по массам произвели запись пика с массовым числом 333 в сторону увеличения масс и установили луч на середине склона пика со стороны больших масс. В режиме развертки по времени записали нестабильность измеряемого сигнала в течение 20 мин. В режиме развертки по массам произвели запись пика с

массовым числом 333 в сторону уменьшения масс, пройдя через максимум пика до нулевого уровня. На полученном масс-спектре соединили прямой линией точки на половине максимальной высоты пиков в начале и в конце записи, параллельно этой линии провели прямые через точки максимального и минимального отклонения за время записи нестабильности. Измерили разность a между минимальным и максимальным значениями сигнала и высоту A пика с массовым числом 333. Высоту пика определили как высоту точки пересечения прямых, являющихся продолжением линий склонов пика.

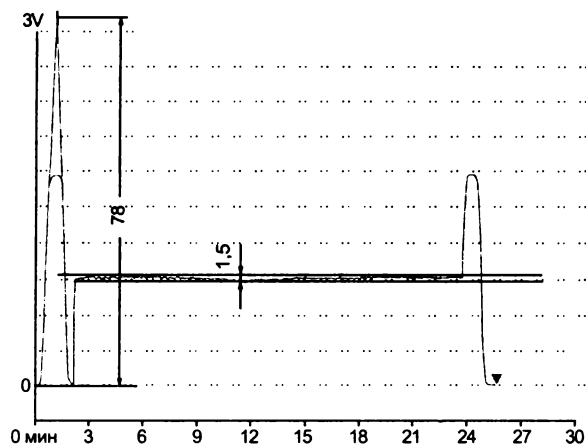


Рис.5. Масс-спектр для определения нестабильности на середине склона пика

Расчитали нестабильность интенсивности сигнала N с учетом разрешающей способности R по формуле:

$$N = \frac{a}{2AR} \quad (12)$$

В результате выполненных измерений по рис.5 получаем, интерполированная высота пика $A=78$ мм, величина изменения интенсивности на склоне пика за 20 мин $a = 1,5$ мм, ранее определенная величина разрешающей способности $R=878$.

Значение нестабильности вычисляем по формуле:

$$N = \frac{1,5}{78 \cdot 2 \cdot 878} = 1,1 \cdot 10^{-5}.$$

Определение неплоскостности вершины пика

Для определения неплоскостности вершины пика записали масс-спектр пика с массовым числом 333 при максимальном значении шкалы интенсивности, равной 3 В (рис. 6).

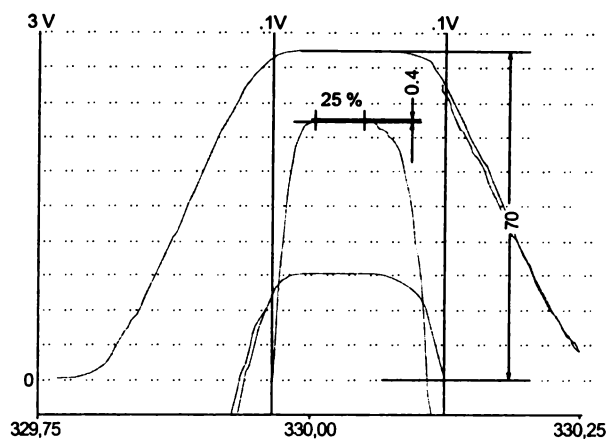


Рис.6. Спектрограмма для определения неплоскостности вершины пика

Скорость развертки выбрали такой величины, чтобы отношение высоты пика к его ширине у основания было около 3. Измерили ширину пика на уровне 90 % высоты пика и высоту пика A . Для того, чтобы более тщательно рассмотреть вершину пика, установили при помощи программного обеспечения так называемую компенсационную шкалу самописца, т.е. установили нулевой уровень самописца равным 90 % максимальной интенсивности пика с массовым числом 333, а 10 % верхней части пика записали на шкале 0,1 В. На записанном масс-спектре отложили на вершине пика симметрично его осевой линии отрезок, равный четверти ширины пика у основания. Измерили разность h между минимальным и максимальным значениями амплитуды в пределах отрезка. Расчет нелинейности плоской части вершины пика ΔU произвели по формуле

$$\Delta U = \frac{h}{I} \quad (13)$$

Из спектрограммы на рис. 6 определена величина амплитуды колебаний на вершине, равная 0,4 мм и величина пика, равная 70 мм. Значение нестабильности, с учетом чувствительности шкал, определено как:

$$\Delta U = \frac{0,4 \cdot 0,1}{70 \cdot 3} = 1,9 \cdot 10^{-4}.$$

Определение величины вторичной электронной эмиссии с антидинаatronного электрода приемника ионов

Вторичная электронная эмиссия наблюдается в виде отрицательного выброса на масс-спектре на расстоянии ширины пика от его оси. На масс-спектре на рис. 7 величина отрицательного выброса не превышает значения, равного колебаниям ионного тока в области регистрации.

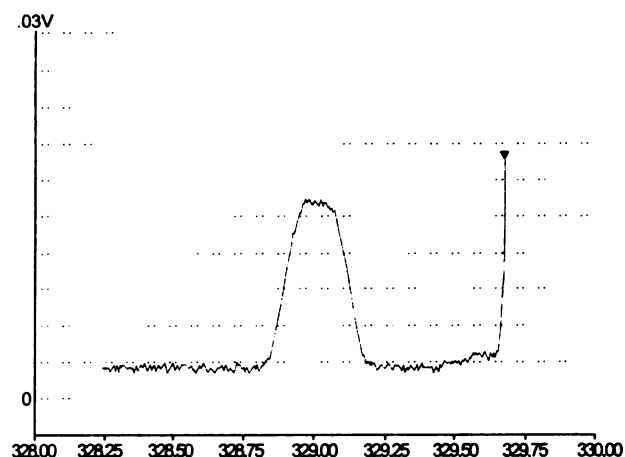


Рис.7. Масс-спектр для определения уровня вторичной электронной эмиссии с антидинаatronного электрода приемника ионов

Определение время уменьшения уровня сигнала до 0,1 % от номинального значения при откачке пробы гексафторида урана

На рис. 8 приведена спектрограмма изменения во времени интенсивности пика массы 333 после включения клапана откачки гексафторида урана. Спад интенсивности записан на чувствительной шкале и на этом участке отмечен уровень в 0,1% от начальной величины интенсивности. Время откачки гексафторида урана из системы напуска газа в источник ионов определено по временной шкале спектрограммы и равно 19 с.

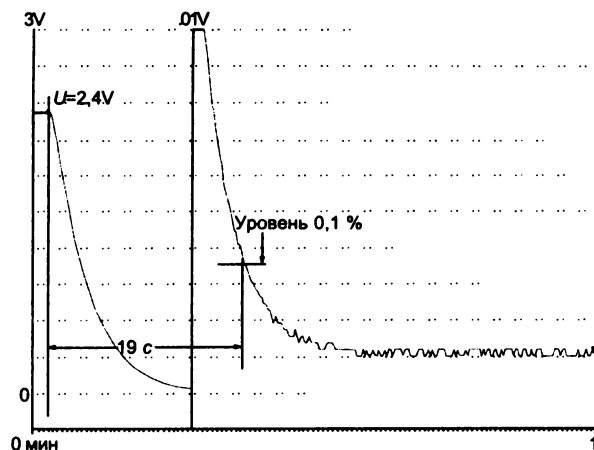


Рис.8. Спектрограмма для определения времени откачки

Таким образом, в ходе испытаний были подтверждены все технические характеристики, указанные в техническом задании на разработку масс-спектрометра МТИ-350Г. На основании положительных результатов испытаний для целей утверждения типа средства измерений Госстандартом России выдан сертификат об утверждении типа масс-спектрометров МТИ-350Г (рис.9), который зарегистрирован в Государственном реестре средств измерений под № 23457-02.

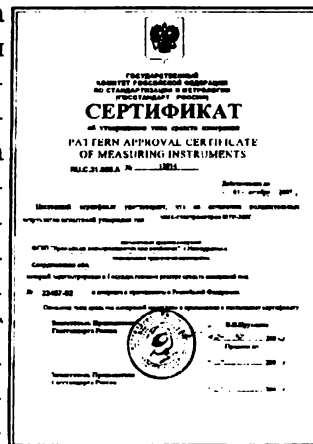


Рис.9. Сертификат об утверждении типа средства измерения - масс-спектрометра МТИ-350Г

ЛИТЕРАТУРА

1. ОИ 001.467-99. Урана гексафторид. Метод масс-спектрометрического определения изотопного состава урана в газовой фазе Новоуральск: УЭХК, 1999. 47 с.
2. ПР 50.2.009-94 ГСИ. Порядок проведения испытаний и утверждения типа средств измерений. М.: Госстандарт России, 1994. 16 с.
3. МИ 2146-98. Государственная система обеспечения единства измерений. Порядок разработки и требования к содержанию программ испытаний средств измерений для целей утверждения их типа. М.: Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы (ВНИИМС), 1998. 8 с.

* * * * *

TEST RESULTS FOR MTI-350G MS TYPE VERIFICATION

A.V.Saprygin, V.A.Kalashnikov, Yu.N.Zalesov, A.Yu.Kovalev, A.B.Maleyev, D.V.Novikov

RF Ministry of Atomic Energy set the task to re-equip nuclear industry with up-to-date high-precision measurement instrumentation for isotope, element and chemical analysis (Ministry Decree No. 150r of September 03, 1999). Mass Spectrometer with MTI-350G index designed for uranium isotope measurements in the solid phase was the first one to be developed under this Decree. Two prototypes of the above MS were manufactured. The package of operation documentation was prepared, and necessary testing was performed for type verification. The paper contains test reports.